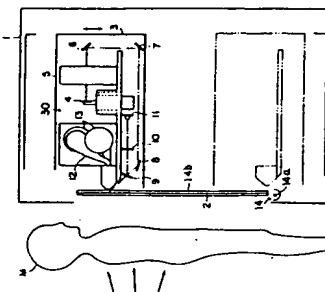
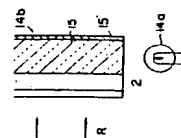


(54) RADIATION PICTURE INFORMATION READER

(11) 2-8831 (A) (43) 12.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-159964 (22) 28.6.1988
 (71) KONICA CORP (72) KOJI AMITANI(1)
 (51) Int. Cl.⁵ G03B42/02

PURPOSE: To unit and miniaturize a reader and to shorten time required for repetitive usage by providing an after image erasing means capable of irradiating light toward the plane of a radiation picture information converting panel from its end side.

CONSTITUTION: The radiation picture information converting panel 2 records a radiation picture information of a subject to be photographed M as a latent image by irradiating it with radiation R from an X ray generating source after it transmits the subject. An excitation reading means 30 reading the radiation picture information recorded on the radiation picture information converting panel 2 on its outgoing (descending) and incoming (ascending) routes is mounted on a moving body 3. After the excitation reading means 30 reads the radiation picture information the after image erasing means 14 operates when the moving body reaches a turning point or its initial position. Namely, a light source 14a is turned on to transmit the light through a photoconductive body 14, and the light irradiates the entire plane of the panel to erase the after image. Thus, the reader can be unit and miniaturized, and moreover time required for repetitive usage can be shortened.

**(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING HIGH SENSITIVITY AND EXCELLENT PRESERVABLE PROPERTY WITH AGE**

(11) 2-8832 (A) (43) 12.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-161174 (22) 28.6.1988
 (71) KONICA CORP (72) TOSHIHIKO YAGI(2)
 (51) Int. Cl.⁵ G03C1/035, G03C1/09

PURPOSE: To provide high sensitivity, low fogging and improved preservable stability with age by incorporating silver halide particles having the average silver iodide content of particles higher than the silver iodide content of an outer edge phase into silver halide emulsion layers and adding inorg. sulfur to one layer of photograph constituting layers.

CONSTITUTION: The silver halide particles which are constituted of ≥ 2 phase having the different silver iodide contents and have the average silver iodide content of the particles higher than the silver iodide content of the outer edge phase of said particles are incorporated into at least one layer of the silver halide emulsion layers of the silver halide photographic sensitive material having at least one layer of the silver halide emulsion layers on a base and the inorg. sulfur is added to at least one layer of the photograph constituting layers. The high sensitivity, the low fogging and the improved preservable property with age are obtd. in this way.

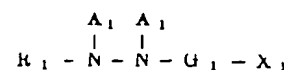
(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(11) 2-8833 (A) (43) 12.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-159886 (22) 28.6.1988
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) KAZUNOBU KATO(1)
 (51) Int. Cl.⁵ G03C1/06

PURPOSE: To induce sufficiently hard contrasting with the low pH of a developing soln. and to minimize the fluctuation in photographic performance even if the pH fluctuates by incorporating at least one kind selected from hydrazine derivatives having specific compsns. and amines into emulsion layers or other hydrophilic colloidal layers.

CONSTITUTION: At least one kind selected from the hydrazine derivatives expressed by formula I and the amines are incorporated into the emulsion layers or the other hydrophilic colloidal layers. In formula, A₁, A₂ both denote a hydrogen atom or one thereof denotes a hydrogen atom and the other denotes a sulfonyl group or acyl group; R₁ denotes an aliphatic group or aromatic group or heterocyclic group; G₁ denotes a carbonyl group, sulfonyl group, sulfoxy group, etc., or denotes an iminomethylene group; X₁ is such a group which induces the cyclization reaction to split a -G₁-X₁ part from the remaining molecules and to form the cyclic structure containing the atoms of the -G₁-X₁ part. The sufficient high contrasting is induced with the low pH of the developing soln. in this way and the change in the photographic performance is minimized even if the pH fluctuates.

(1)



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-8833

⑬ Int. Cl.⁹

G 03 C 1/06

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7102-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全29頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-159886

⑰ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑱ 発 明 者 加 藤 和 信 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑲ 発 明 者 八 木 原 盛 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

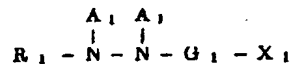
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

1) 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該乳剤層又はその他の親水性コロイド層に、次の一般式(Ⅰ)で示されるヒドラジン誘導体より選ばれる少なくとも一種と、アミン類とを含むことを特徴とするネガ型ハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(Ⅰ)



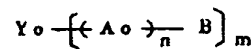
式中、 A_1 、 A_2 はともに水素原子又は一方が水素原子で他方はスルホニル基またはアシル基を換わし、 R_1 は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を換わし、 U_1 はカルボニル基、スルホニル基、スルホキシ基、

$\begin{array}{c} O \\ | \\ -P- \\ | \\ R_2 \end{array}$ 基(R_2 はアルコキシ基またはアリーロ

キシ基を換わす)、 $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -C-C- \end{array}$ 基、またはイミノメチレン基を換わし、 X_1 は $-U_1$ 、 $-X_1$ 部分を残余分子から分岐させ、 $-U_1$ 、 $-X_1$ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するような基である。

2) アミン類が下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のネガ型ハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(Ⅱ)



式中、 Y_o はハロゲン化銀への吸着促進基を換わし、 A_o は2価の連結基を換わし、 B はアミノ基、アンモニウム基および含窒素ヘテロ環基を換わし、 m は1、2、または3を換わし、 n は0または1を換わす。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

$-G_1 - X_1$ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するような基である。

次に一般式(1)について詳しく説明する。

一般式(1)において A_1 、 A_2 は水素原子、炭素数20以下のアルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基又はハメツトの置換基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、又はハメツトの置換基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたベンゾイル基)、あるいは直鎖又は分岐状又は環状の無置換及び置換脂肪族アシル基(置換基としては例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる。)であり、 A_1 、 A_2 としては共に水素原子である場合が最も好ましい。

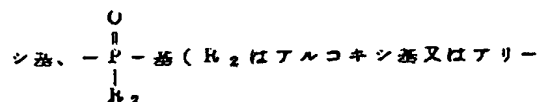
R_1 で表わされる脂肪族基は直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である。

アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基やカルボキシ基などである。

これらの基は可能なきは互いに連結して環を形成してもよい。

R_1 として好ましいのは、芳香族基、更に好ましくはアリール基である。

G_1 はカルボニル基、スルホニル基、スルホキ



ルオキシ基を被わす)、 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C}- \end{array}$ 基またはイミノメチレン基を被わす、 G_1 としてはカルボニル基が最も好ましい。

X_1 は一般式(2)で表わされる基であり、

一般式(2)



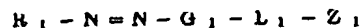
R_1 で表わされる芳香族基としては、単環又は2環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基があげられる。

R_1 のヘテロ環としては、N、O、又はS原子のうち少なくともひとつを含む3〜10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であつてもよいし、さらに他の芳香環もしくはヘテロ環と融合環を形成してもよい。ヘテロ環として好ましくは、5ないし6員の芳香族ヘテロ環基であり、例えば、ピリジン基、イミダゾリル基、キノリニル基、ベンズイミダゾリル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、イソキノリニル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基を含むものが好ましい。

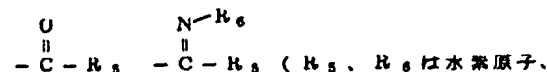
R_1 は置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば以下のものがあげられる。これらの基は更に置換されていてもよい。

例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、

式中、 Z_1 は G_1 に対し求核的に攻撃し $G_1 - L_1 - Z_1$ 部分を残余分子から分裂せしめる基であり、 L_1 は Z_1 が G_1 に対し求核攻撃し $G_1 - L_1 - Z_1$ で環式構造が生成可能な2価の有機基である。さらに詳細には、 Z_1 は一般式(1)のヒドラジン化合物が酸化等により、次の反応中間体を生成したときに容易に G_1 に求核攻撃し



$R_1 - N = N$ 基を G_1 から分裂せしめる基であり、具体的にはOH、SH、または NHR_3 (R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-C(R_4)_2$ または $-S(O)_2R_4$ であり、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などを表わす)、 $COOH$ などのように G_1 と直接反応する官能基であつてもよく(ここで、OH、SH、 NHR_3 、 $COOH$ はアルカリ等の加水分解によりこれらの基を生成するように一時的に保護されていてもよい)、あるいは、



アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を供わす)のように、水酸イオンや亜硫酸イオン等のような求核剤と反応することで G_1 と反応することが可能になる官能基であつてもよい。

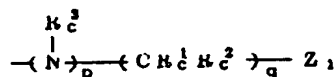
L_1 で供わされる2種の有機基は、C、N、S、Oのうち少くとも1種を含む原子または原子団であり、具体的には例えばアルキレン基、アルケニレン基、アルキユレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基(これらの基は置換基をもつていてもよい)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-(R_7)$ は水素原子、アルキル基、アリール基を供わす)、 $-N=$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 等の単独またはこれらの組合せからなるものであり、好ましくは G_1 、 Z_1 、 L_1 で形成する環が5員または6員のものである。

原子、アルキル基、アリール基を供わす)、 $-N=$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 等の単独またはこれらの組合せからなるものであり、好ましくは G_1 、 Z_1 、 L_1 で形成する環が5員または6員のものである。

一般式(a)で供わされるもののうち、好ましいものは一般式(b)及び一般式(c)で供わされるものである。

$n' = 1$ のもので特に好ましくは B' で形成される環がベンゼン環のものである。

一般式(c)



式中、 R_c^1 、 R_c^2 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはハロゲン原子などを供わし、同じでも異つてもよい。

R_c^3 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基を供わす。

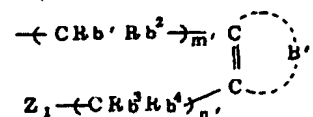
p は0または1を供わし、 q は1~4を供わす。

R_c^1 、 R_c^2 および R_c^3 は Z_1 が G_1 へ分子内求核攻撃しうる構造の限りにおいて互いに結合して環を形成してもよい。

R_c^1 、 R_c^2 は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基であり、 R_c^3 は好ましくはアルキル基またはアリール基である。

q は好ましくは1~3を供わし、 q が1のとき p は1を、 q が2のとき p は0または1を、 q が

一般式(b)



式中、 $Rb^1 \sim Rb^4$ は水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~2のもの)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~2のもの)、アリール基(好ましくは、炭素数6~2のもの)などを供わし、同じでも異つてもよい。 B' は置換基を有してもよい5員環または6員環を形成するのに必要な原子であり、 m' 、 n' は0または1であり、 $(m' + 1)$ は Z が $COOH$ のときは0または1であり、 Z が UH 、 SH 、 NHR_3 のときは1または2である。

B' で形成される5員または6員環としては、例えばシクロヘキセン環、シクロヘブテン環、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環などであり、 Z_1 は一般式(a)と同義である。

一般式(b)のうち、好ましいものは $m' = 0$ 、

3のとき p は0または1を供わす。ここで、 q が2または3のとき $CR_c^1R_c^2$ は同じでも異つてもよい。

Z_1 は一般式(a)と同義である。

X_1 の置換基としては、 R_1 に關して列挙した置換基が適用できる他、例えばアシル基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル基、アルケニル基、アルキニル基やニトロ基なども適用できる。

これらの置換基は更にこれらの置換基で置換されていてもよい。また可能な場合は、これらの基が互いに連結した環を形成してもよい。

R_1 又は X_1 、なかでも R_1 は、カブラーなどの耐酸散高、いわゆるバラスト基を含むのが好ましい。このバラスト基は炭素原子数5以上で、アルキル基、フェニル基、エーテル基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、チオエーテル基などの一つ以上の組合せからなるものである。

R_1 又は X_1 は一般式(1)で供わされる化合

物がハロゲン化銀粒子の表面に吸着するのを促進する基 Y_1 (L_2)₂を有してもよい。ここで Y_1 はハロゲン化銀への吸着促進基であり、 L_2 は二価の連結基である。 L_2 は O または $/$ である。

Y_1 で表わされるハロゲン化銀への吸着促進基の好ましい例としては、チオアミド基、メルカプト基、ジスルフィド結合を有する基、またはすなわち6員を含む含窒素ヘテロ環基があげられる。

Y_1 で表わされるチオアミド吸着促進基は、

$$\begin{array}{c} S \\ || \\ -C- \end{array}$$
 アミノで表わされる二価の基であり、環構造の一部であつてもよいし、また非環式チオアミド基であつてもよい。有用なチオアミド吸着促進基は、例えば米国特許第4,030,925号、同4,031,127号、同4,080,207号、同4,245,037号、同4,255,511号、同4,266,013号、及び同4,276,364号、ならびに「リサーチ・ディスクロージャー」(Research Disclosure) 誌15/巻46/5/62(1976年/1月)、

のと同じである)が挙げられる。

Y_1 で表わされる5員ないし6員を含む含窒素ヘテロ環基としては、窒素、酸素、硫黄及び炭素の組合せからなる5員ないし6員を含む含窒素ヘテロ環があげられる。これらのうち、好ましいものとしては、ベンゾトリアゾール、トリアゾール、テトラゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、オキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアジンなどがあげられる。これらはさらに適当な置換基で置換されていてもよい。

置換基としては、 R_1 の置換基として述べたものがあげられる。

Y_1 で表わされるもののうち、好ましいものは環状のチオアミド基(すなわちメルカプト置換含窒素ヘテロ環で、例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、5-メルカプトチトラゾール基、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール基、

及び同第176巻46/7626(1978年/2月)に開示されているものから選ぶことができる。

非環式チオアミド基の具体例としては、例えばチオワレイド基、チオワレタン基、ジチオカルバミン酸エステル基など、また環式のチオアミド基の具体例としては、例えば4-チアゾリン-2-チオン、4-イミダゾリン-2-チオン、2-チオヒダントイン、ローダニン、チオバルビツール酸、テトラゾリン-5-チオン、1,2,4-トリアゾリン-3-チオン、1,3,4-チアジアゾリン-2-チオン、1,3,4-オキサジアゾリン-2-チオン、ベンズイミダゾリン-2-チオン、ベンズオキサゾリン-2-チオン及びベンゾチアゾリン-2-チオンなどが挙げられ、これらは更に置換されていてもよい。

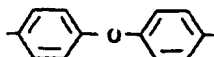
Y_1 のメルカプト基は脂肪族メルカプト基、芳香族メルカプト基やヘテロ環メルカプト基(-SH基が結合した炭素原子の隣りが窒素原子の場合は、これと互変異性体の関係にある環状チオアミド基と同義であり、この基の具体例は上に列挙したも


2-メルカプトベンズオキサゾール基など)、又は含窒素ヘテロ環基(例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など)の場合である。又、 $Y_1-(L_2)_2$ 基は2個以上置換していてもよく同じでも異つてもよい。


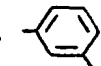
L_2 で表わされる二価の連結基としては、 C 、 N 、 S 、 O のうち少なくとも1種を含む原子又は原子団である。具体的には、例えばアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ (これらの基は置換基をもつていてもよい)等の単独またはこれらの組合せからなるものである。

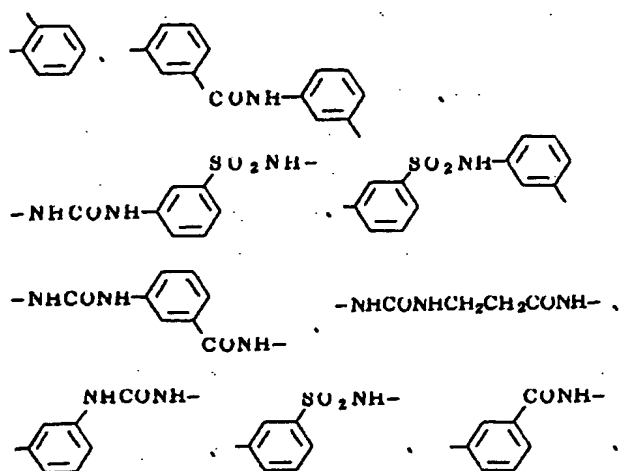
具体例としては、例えば

$-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、

$-COO-$ 、 $-NHCOO-$ 、

- $CONCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、

$-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、、


$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-, \quad -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-$$

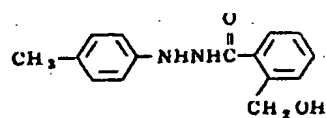
などが挙げられる。

これらは、さらに適当な置換基で置換されていてもよい。置換基としては、 H 、 OH の置換基として述べたものが挙げられる。

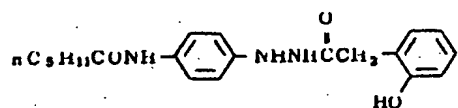
一般式(1)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定さ

れるものではない。

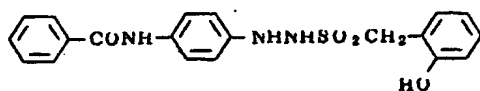
1 - 1)



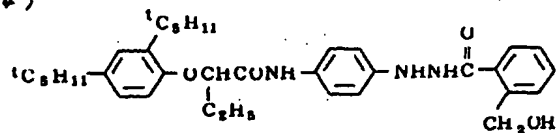
1 - 2)



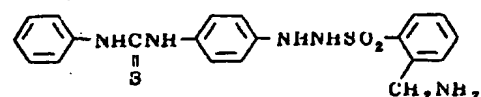
1 - 3)



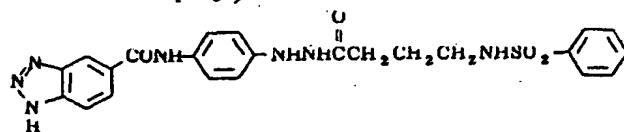
1 - 4)



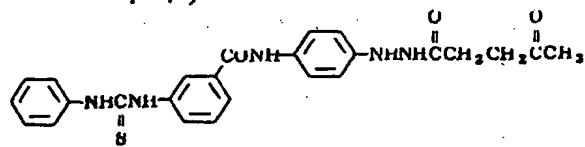
1-5)



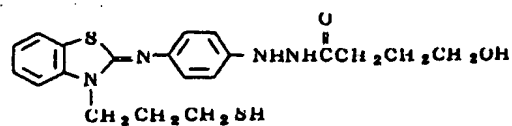
1 - 6)



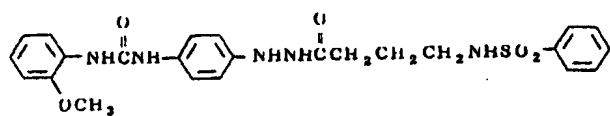
1 - 7)



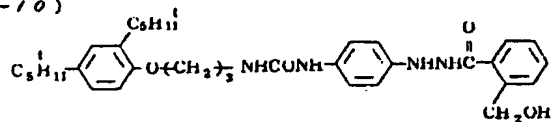
1 - 8)



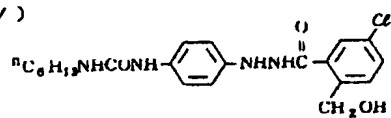
1-9)



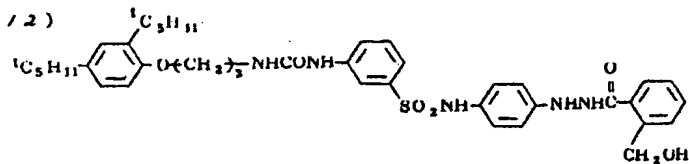
1-10)



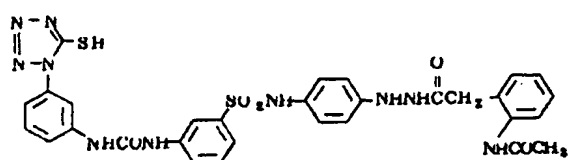
1-11)



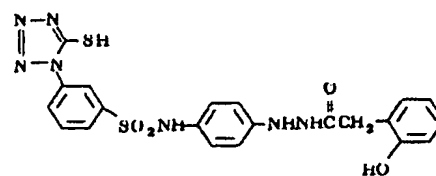
1-12)



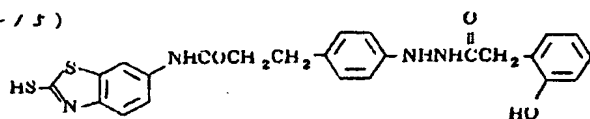
1-13)



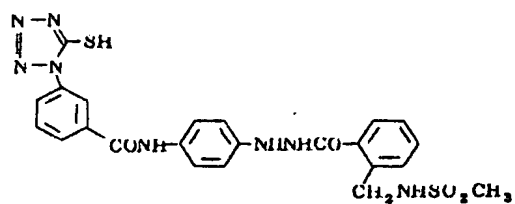
1-14)



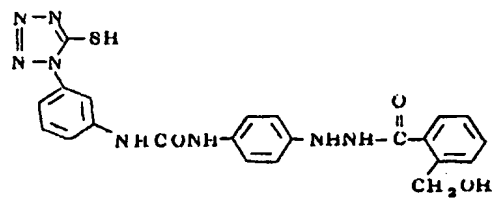
1-15)



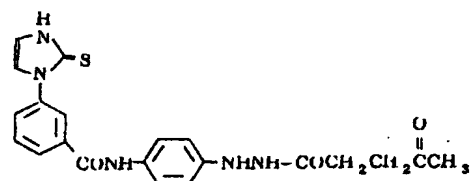
1-16)



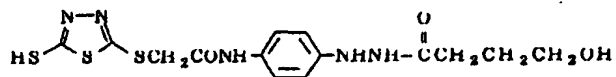
1-17)



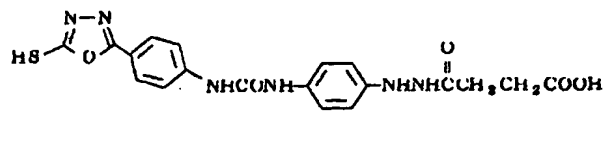
1-18)



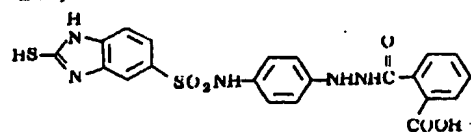
1-19)



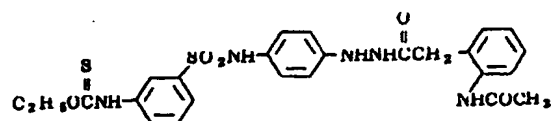
1-20)



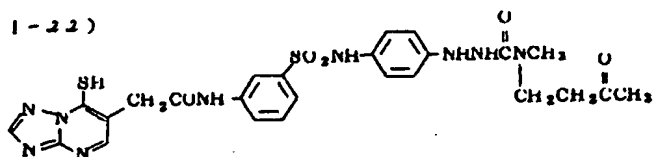
(-21)



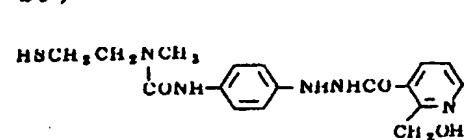
(-24)



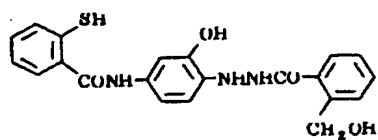
(-22)



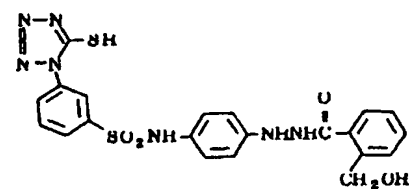
(-25)



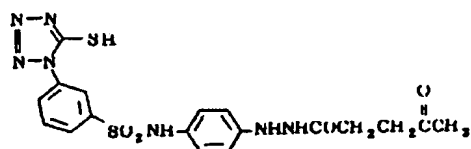
(-23)



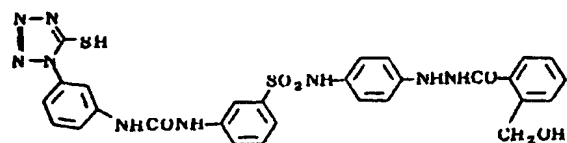
(-26)



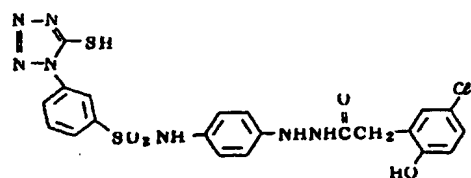
(-27)



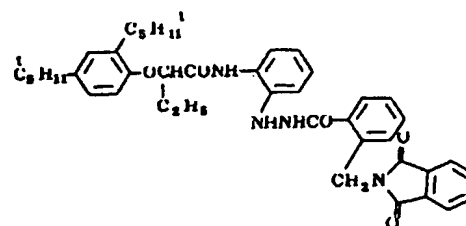
(-30)



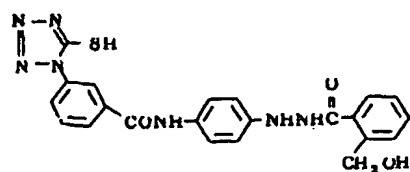
(-28)



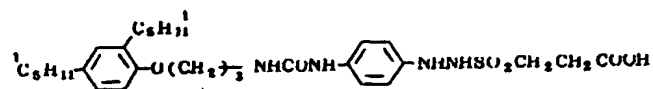
(-31)



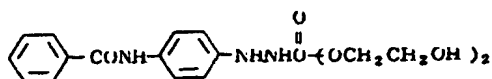
(-29)



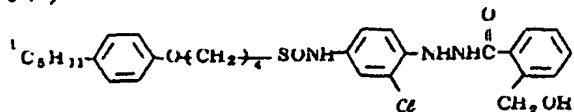
(-32)



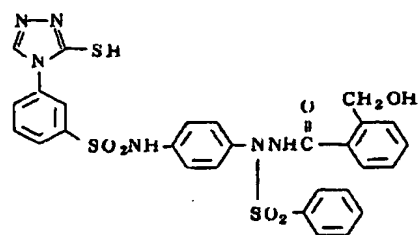
1-33)



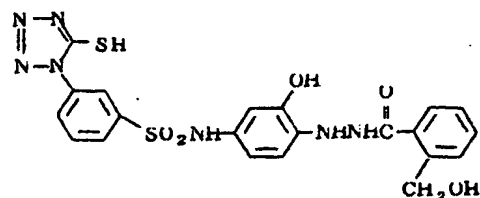
1-34)



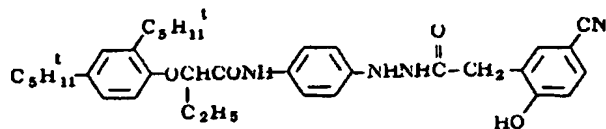
1-35)



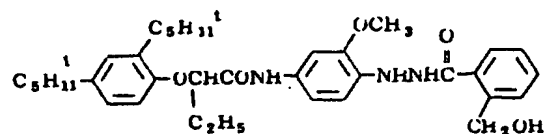
1-36)



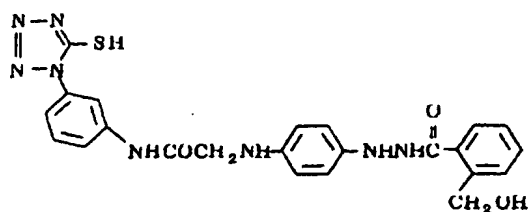
1-37)



1-38)



1-39)



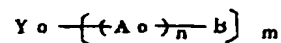
本発明に用いられるヒドラジン化合物としては、特願昭61-115,036、同61-268、249、同61-276、283、同62-67、508、同62-67、509、同62-130、819、同62-143、469、同62-166、117、特願昭63-29、751等に記載されたものを用いることができる。

本発明に使用されるアミン類としては、無機および有機アミンを含み、有機アミンは、脂肪族アミン、芳香族アミン、環状アミン、脂肪族-芳香族環状アミン、複素環アミンを含む。第一級、二

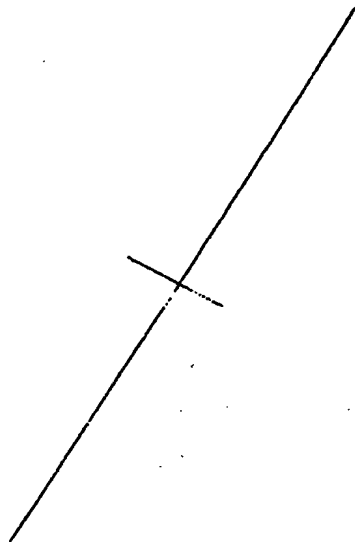
級、三級アミン又は第四級アンモニウム化合物のいずれも使用できる。具体的には、特願昭56-106、244、同60-140、340、同61-251、846、同60-218、642、同60-258、537、同61-267、739、同62-211、647、同62-55、642、同62-222、24ノに記載の化合物を用いることができる。より好ましくは、現像処理の際に、処理液中に流出して、促進効果を減じたり、処理液を汚染させないように、写真用バラスト基をもつた耐拡散性の化合物にするか、ハロゲン化銀に吸着性にして親水性コロイド液中に固定できる化合物の方が好ましい。

耐拡散型アミンの例は、特願昭62-222、24ノに記載の化合物が好ましい。特に好ましいアミン類は、下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物である。

一般式(Ⅱ)



式中、Y o はハロゲン化銀への吸着促進基を被置し、A o は2個の連結基を被置し、B はアミノ基、アンモニウム基および含窒素ヘテロ環基を被置し、m は1、2、または3を被置し、n は0 または1を被置す。

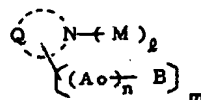


換または無置換のインダゾール類、ベンズイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズオキサゾール類、ベンズチアゾール類、ベンズセレナゾール類、ベンズテルラゾール類、イミダゾール類、チアゾール類、セレナゾール類、オキサゾール類、テルラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、オキサゾリン類、イミダゾリン類、チアゾリン類、セレナゾリン類、インドレニン類、アザインデン類、ピラゾール類、インドール類、トリアジン類、ペリミジン類、ピリジン類、キノリン類等があげられる。含窒素複素環として好ましくはベンゾトリアゾール類、トリアゾール類、アザインデン類、トリアジン類であり、最も好ましくはベンゾトリアゾール類である。

また、これらの複素環はニトロ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、等)、メルカプト基、シアノ基、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、シアノエチル基、メトキシエチル基、メチルチオエチル基、等)、アリール

一般式(Ⅱ)において、Y o が被置すハロゲン化銀への吸着促進基としては、含窒素複素環基、チオアミド連結を有する基、メルカプトを有する基、ジスルフィド連結を有する基などがあげられる。

Y o が含窒素複素環基を被置す場合は一般式(Ⅱ)の化合物は下記一般式(V)で表わされる。
一般式(V)



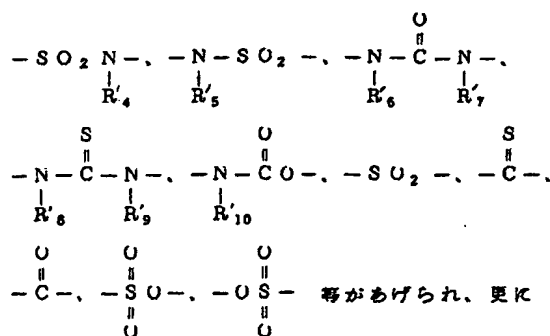
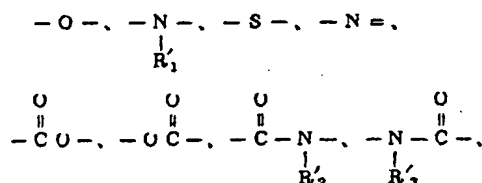
式中、B は0 または1を被置し、(A o + n B) m は前記一般式(Ⅱ)におけるそれと同義であり、Q は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子の少なくとも一種の原子から構成される、または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を被置す。またこの複素環は炭素芳香環または複素芳香環と結合していてもよい。Q によつて形成される複素環としては例えば置

基(例えばフェニル基、4-メタンスルホンアミドフェニル基、4-メチルフェニル基、3, 4-ジクロルフェニル基、ナフチル基、等)、アルケニル基(例えばアリル基、等)、アラキル基(例えばベンジル基、4-メチルベンジル基、フェネチル基、等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、メトキシエチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、等)、カルバモイル基(例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、等)、カルボンアミド基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基、等)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼ

ンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、等)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ基、等)、ウレイド基(例えば無置換のウレイド基、メチルウレイド基、エチルウレイド基、フェニルウレイド基、等)、チオウレイド基(例えば無置換のチオウレイド基、メチルチオウレイド基、等)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基、等)、ヘテロ環基(例えばノ-セルボリノ基、ノ-ピペリジノ基、ノ-ピリジル基、ノ-ピリジル基、ノ-チエニル基、ノ-ピラゾリル基、ノ-イミダゾリル基、ノ-テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、等)、オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、等)、オキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基、ノ-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アミノ基(例えば無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、メトキシエチルアミノ

基、アニリノ基、等)、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、ヒドロキシ基などで置換されていてもよい。

A₀が表わす2個の連結基としては炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれた原子または原子群よりなる二個の連結基であり、例えば、直鎖または分岐のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、ノ-メチルエチレン基、等)、直鎖または分岐のアルケニレン基(例えばビニレン基、ノ-メチルビニレン基、等)、直鎖または分岐のアラルキレン基(例えばベンジリデン基、等)、直鎖または分岐のアルキニレン基(例えばCH₂-C≡C-CH₂-, 等)、アリーレン基(例えばフェニレン、ナフチレン、等)。



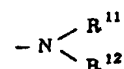
これらの基の任意の組合せで連結基を形成してもよい。

R₁'、R₂'、R₃'、R₄'、R₅'、R₆'、R₇'、R₈'、R₉' および R₁₀' は水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、等)、置換もしくは無置換のアリール基(例えばフェニル基、ノ-メチルフェニル基、等)、置換もしくは無置換のアルケニル基(例えばプロペニル基、ノ-メチルビニル基、等)、または置換もしくは無置換のアラルキル基(例えばベンジル基、フェネ

チル基、等)を表わす。

Bの置換もしくは無置換のアミノ基は一般式(VI)で表わされるものである。

一般式



(式中、R¹¹、R¹²は同一であつても異なつてもよく、各々水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基を表わし、これらの基は直鎖(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、アリル基、ノ-ブテニル基、ベンジル基、ノ-ナフチルメチル基、等)、分岐(例えばisoプロピル基、t-オクチル基、等)、または環状(例えばシクロヘキシル基、等)でもよく、またはアリール基(例えばフェニル基、等)でもよい。

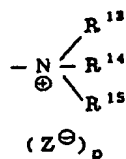
又、R¹¹とR¹²は連結して環を形成してもよく、その中に1つまたはそれ以上のヘテロ原子(例え

は酸素原子、硫黄原子、窒素原子など)を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよく、例えばピロリジル基、ピベリジル基、モルホリノ基などを挙げることができる。又、 R^{11} 、 R^{12} の置換基としては例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子である。)、ヒドロキシ基、炭素数2以下のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、炭素数2以下のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基など)、炭素数2以下の単環式のアリーールオキシ基(例えばフェノキシ基、p-トリルオキシ基など)、炭素数2以下のアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など)、炭素数2以下のアシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、メシル基など)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、N、N-ジメ

チルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピベリジノカルボニル基など)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピベリジノスルホニル基など)、炭素数2以下のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メシルアミノ基など)、スルホンアミド基(エチルスルホンアミド基、p-トリルエンスルホンアミド基など)、炭素数2以下のカルボンアミド基(例えばメチルカルボンアミド基、フェニルカルボンアミド基など)、炭素数2以下のウレイド基(例えばメチルウレイド基、フェニルウレイド基など)、アミノ基(一般式(VI)と同族のもの)、アンモニウム基(一般式(VI)と同族のもの)、などが挙げられる。

Bのアンモニウム基は置換基を有していてもよく、好ましくは一般式(VI)で表わされるものである。

一般式(VII)



(式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は上述の一般式(VI)における R^{11} および R^{12} と同様の基であり、 Z^{\ominus} はアニオンを表わし、例えばハライドイオン(例えば Cl^{\ominus} 、 Br^{\ominus} 、 I^{\ominus} など)、スルホナートイオン(例えばトリフルオロメタンスルホナート、パラトルエンスルホナート、ベンゼンスルホナート、パラクロロベンゼンスルホナートなど)、スルファートイオン(例えばエチルスルファート、メチルスルファートなど)、パークロラート、テトラフルオロボラートなどが挙げられる。 p は0、1、2または3を表わし、化合物が分子内塩を形成する場合は0である。)

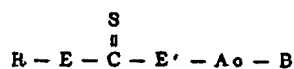
Bの含窒素ヘテロ環は、少なくとも1つ以上の窒素原子を含んだ5または6員環であり、それら

の環は置換基を有していてもよく、また他の環と縮合していてもよい。含窒素ヘテロ環としては例えばイミダゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、などが挙げられる。

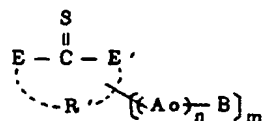
Mは水素原子、アルカリ金属原子(例えばナトリウム原子、カリウム原子、等)、アルカリ土類金属原子(例えばカルシウム原子、マグネシウム原子、等)、アンモニウム基(例えばトリメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム基、等)、ホスホニウム基(テトラブチルホスホニウム基、トリメチルベンジルホスホニウム基、等)、アルカリ条件下で $M=H$ またはアルカリ金属原子となりうる基(例えばアセチル基、シアノエチル基、メタンスルホニルエチル基、等)、アミジノ基を表わす。

Yがチオアミド連結を有する基を表わす場合は、一般式(I)の化合物は下記一般式(III)または(IV)で表わされる。

一般式 (VII)



一般式 (IX)



式中、Ao、B、m、nは前記一般式 (I) におけるそれと同義であり、E及びE'の一方は-N-を表わし、他方は-U-、-S-、また

$$\begin{array}{c} R^o \\ | \\ -N- \end{array}$$

は-N-を表わす。R^o及びR^{oo}はそれぞれ水素

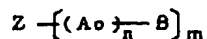
$$\begin{array}{c} R^{oo} \\ | \\ -N- \end{array}$$

原子、脂肪族基もしくは芳香族基である。Rは水素原子、脂肪族基もしくは芳香族基である。また上記脂肪族基、芳香族基は置換基を有していてもよい。R'はEおよびE'と連結して5員もしくは6員環形成に必要な原子群を表わし、また形成した環は芳香族環と縮環していてもよい。

チオンであり、最も好ましくは、テトラゾリン-5-チオンである。またこれらはさらに置換されていてもよく、置換基としては前記一般式 (V) においてQによつて形成される複素環の置換基としてあげたものが適用できる。

Y^oがメルカプトを有する基を表わす場合は、一般式 (I) の化合物は下記一般式 (X) で表わされる。

一般式 (X)



式中、Ao、B、m、nは前記一般式におけるそれと同義であり、Zは脂肪族メルカプト基、芳香族メルカプト基、またはヘテロ環メルカプト基 (SH基が結合する炭素の隣りが窒素原子の場合は、互変異性体である環形成チオアミド基としてすでに述べた) を表わす。脂肪族メルカプト基としては、例えばメルカプトアルキル基 (例えばメルカプトエチル基やメルカプトプロピル基など)、メルカプトアルケニル基 (例えばメルカプトプロ

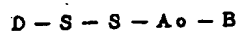
式 (VII) で表わされるチオアミド基としては、チオ尿素基、チオウレタン、ジチオカルバミン酸エステルなどから誘導される基である。式 (IX) においてR'によつて形成される5員または6員環の例としてはメロシアン色素の酸性核としてみられるものがあげられ、例えば4-チアゾリン-2-チオン、チアゾリジン-2-チオン、4-オキサゾリン-2-チオン、オキサゾリジン-2-チオン、2-ピラゾリン-5-チオン、4-イミダゾリン-2-チオン、2-チオヒダントイン、ローダニン、イソロダニン、2-チオ-2, 4-オキサゾリンジジオン、チオバルビツール酸、テトラゾリン-5-チオン、1, 2, 4-トリアゾリン-3-チオン、1, 3, 4-チアジアゾリン-2-チオン、1, 3, 4-オキサジアゾリン-2-チオン、ベンズイミダゾリン-2-チオン、ベンズオキサゾリン-2-チオン及びベンゾチアゾリン-2-チオン、ベンズセレナゾリン-2-チオンなどである。好ましくは、テトラゾリン-5-チオン、1, 3, 4-チアジアゾリン-2-

ペニル基など) 及びメルカプトアルケニル基 (例えばメルカプトブチニル基など) があげられる。芳香族メルカプト基としては、例えばメルカプトフェニル基やメルカプトナフチル基があげられる。

ヘテロ環メルカプト基の例としては、環形成チオアミド基で述べたものに加え、例えば4-メルカプトピリジル基、5-メルカプトキノリニル基、6-メルカプトベンゾチアゾリル基、メルカプトアザインデニル基などがあげられ、メルカプトアザインデニル基がより好ましい。また、これらの基は上記の任意の組合せから成つていてもよく、更に置換されていてもよい。置換基としては前記一般式 (V) においてQによつて形成される複素環の置換基としてあげたものが適用できる。また上記のメルカプト基は-SMの形で塩を形成してもよい。ここでMは前記一般式 (V) におけるそれと同義である。

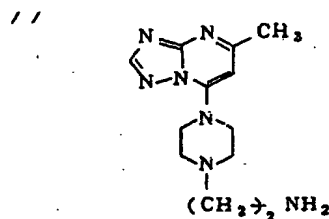
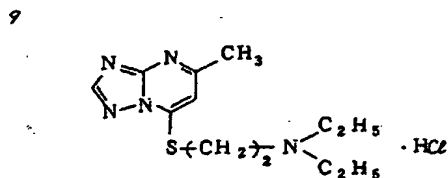
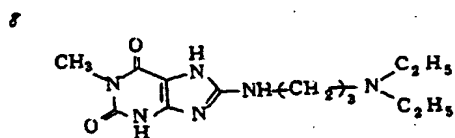
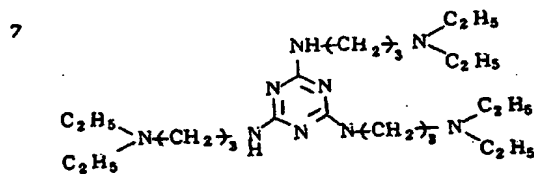
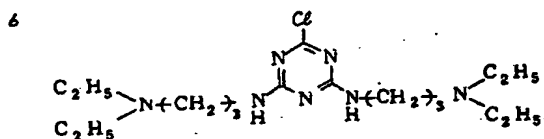
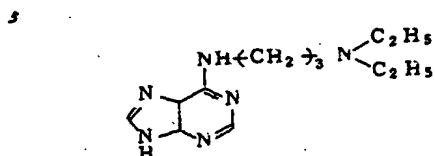
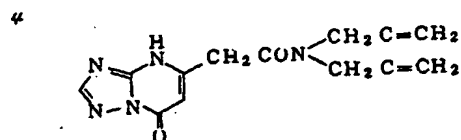
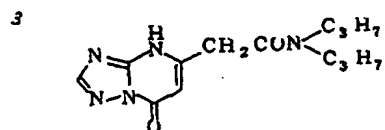
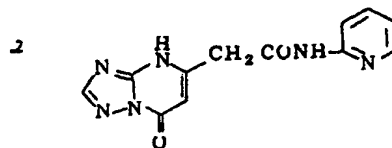
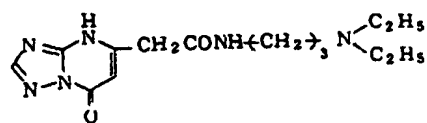
Y^oがジスルフィド連結を有する基を表わす場合は一般式 (I) の化合物は下記一般式 (XI) で表わされる。

一般式 (Ⅱ)

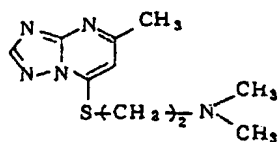


式中、Ao、Bは、前記一般式(Ⅰ)におけるそれと同様であり、Dは置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、これらの基は直鎖(例えばメチル基、エチル基、n-オクチル基、アリル基、3-ブチニル基、ベンジル基、1-ナフチルメチル基、等)、分岐(例えばisoプロピル基、等)、または環状(例えばシクロヘキシル基、等)でもよい。Dの置換基としては前記一般式(Ⅶ)のR¹¹、R¹²に適用される置換基などが挙げられるが、なかでもアミノ基、アンモニウム基が好ましい。またDとAoは連結して環を形成してもよい。

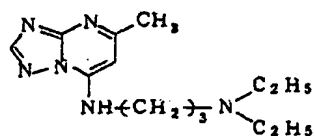
次に一般式(Ⅱ)で表わされる化合物例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。



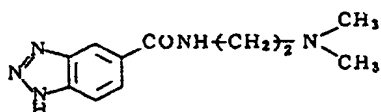
12



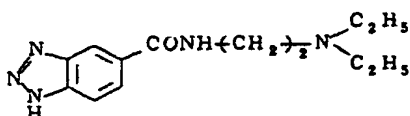
13



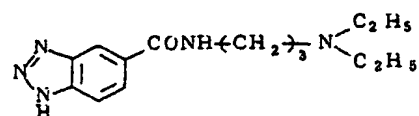
14



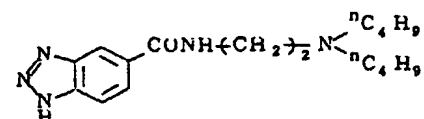
15



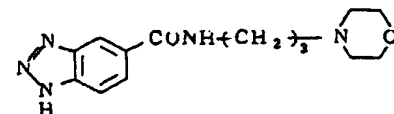
16



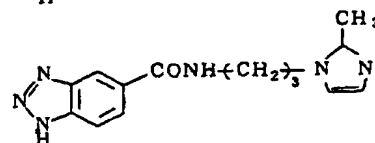
17



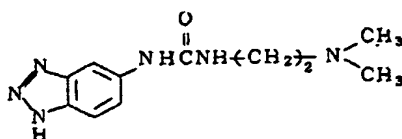
18



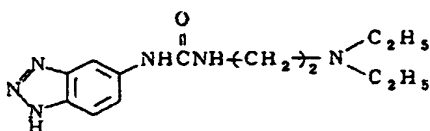
19



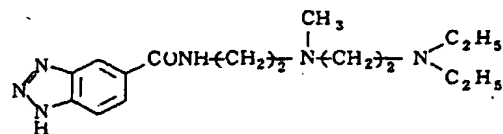
20



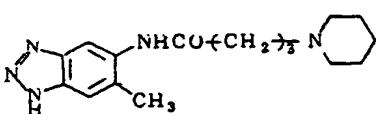
21



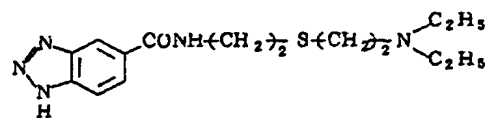
25



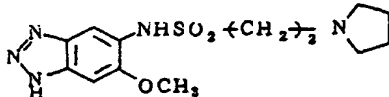
22



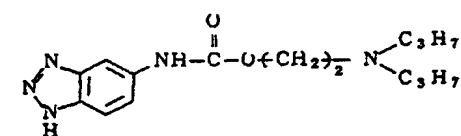
26



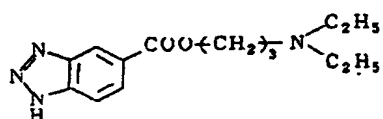
23



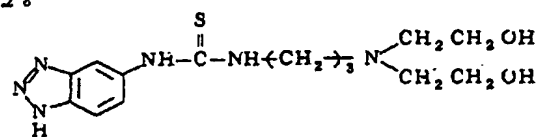
27



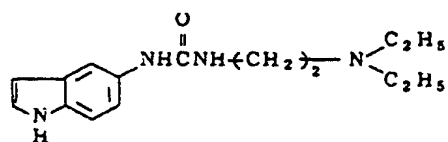
24



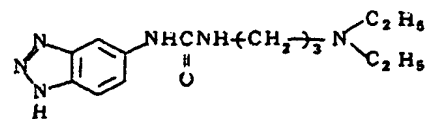
28



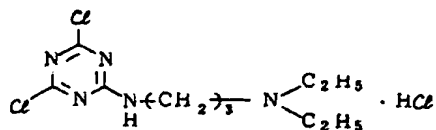
45



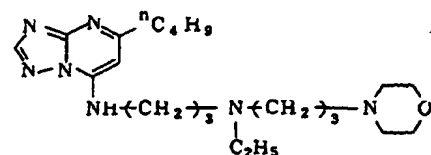
49



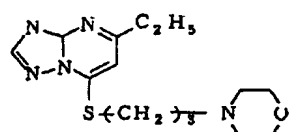
46



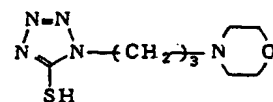
50



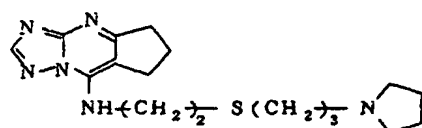
47



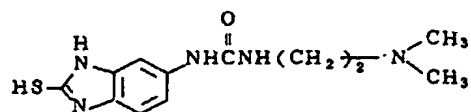
51



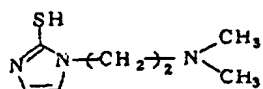
48



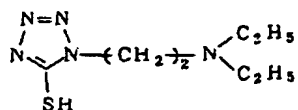
52



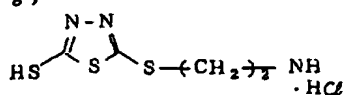
53



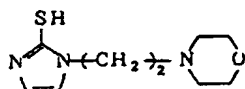
57



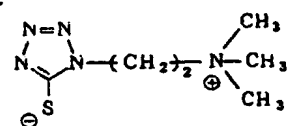
61



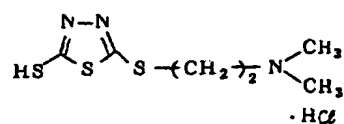
54



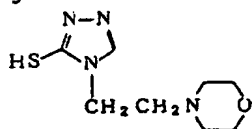
58



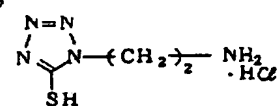
62



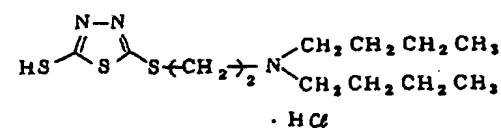
55



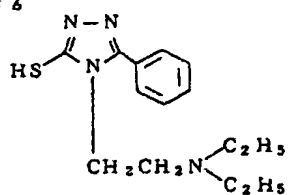
59



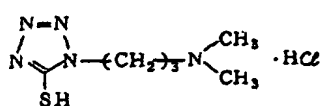
63



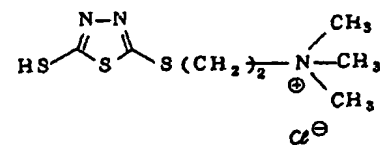
56



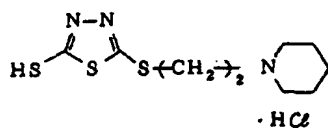
60



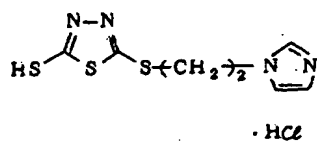
64



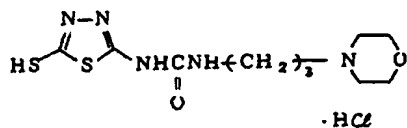
65



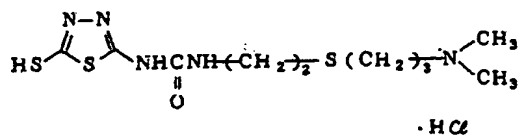
66



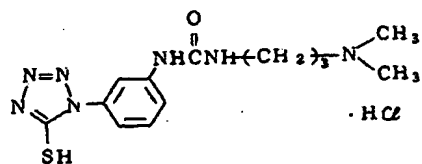
67



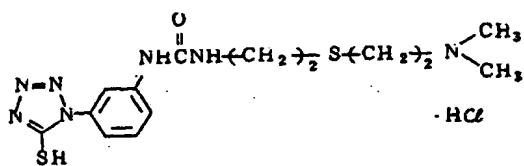
68



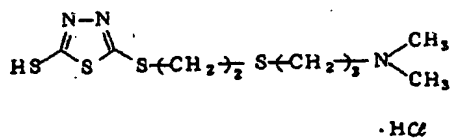
73



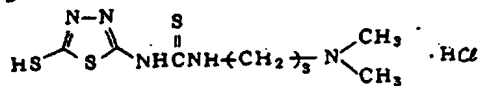
74



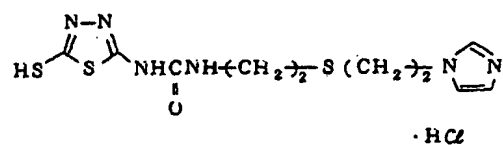
75



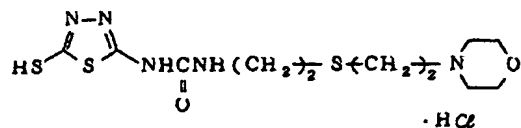
76



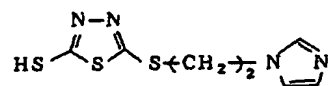
69



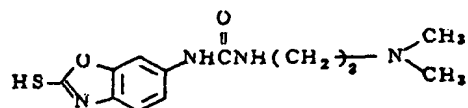
70



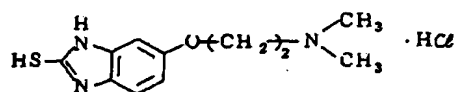
71



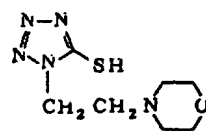
72



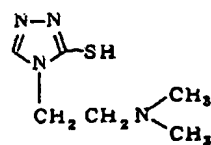
77



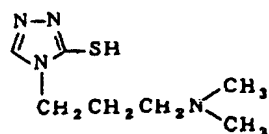
78



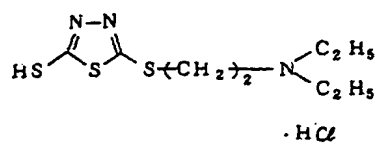
79



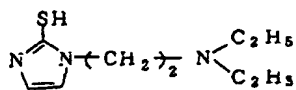
80



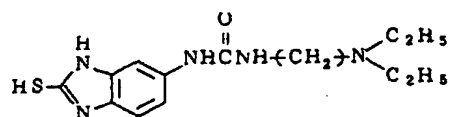
81



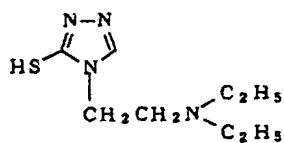
82



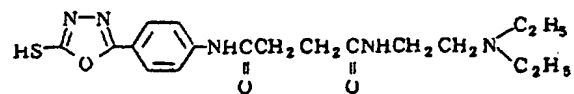
83



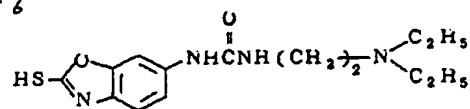
84



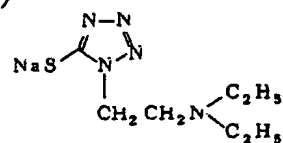
85



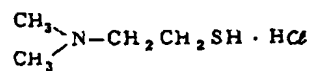
86



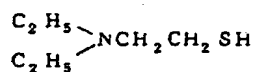
87



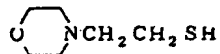
88



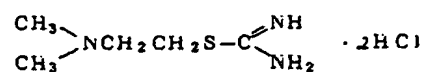
89



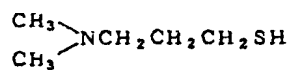
94



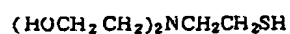
96



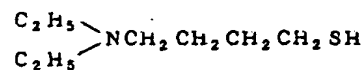
90



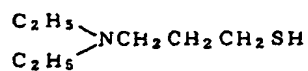
95



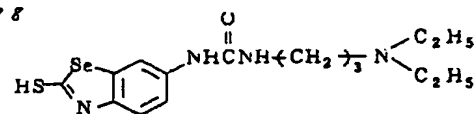
97



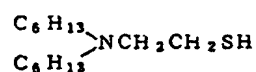
91



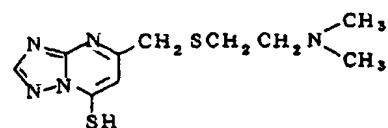
98



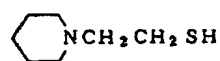
92



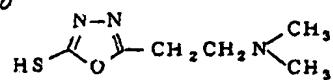
99



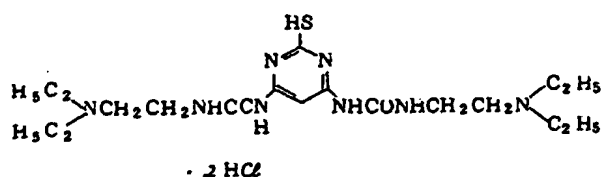
93



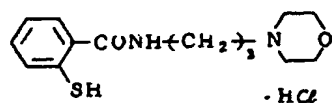
100



101



102



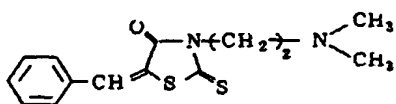
103



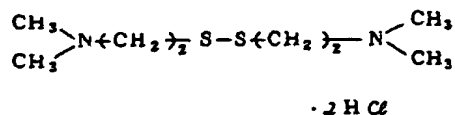
104



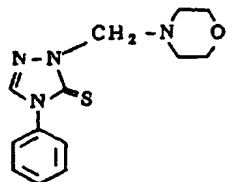
109



110



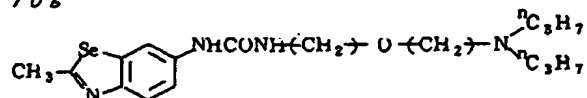
111



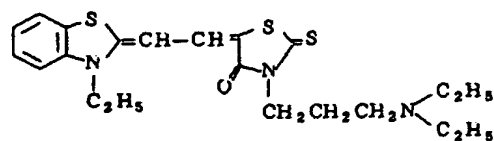
105



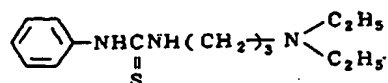
106



107



108



本発明で用いられる造核促進剤は、ペリヒテ・デア・ドイツチエン・ヘミツシエン・グゼルシャフト (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft) 28, 77 (1895)、特開昭50-37436号、同51-3231号、米国特許3,295,976号、米国特許3,376,310号、ペリヒテ・デア・ドイツチエン・ヘミツシエン・グゼルシャフト (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft) 22, 568 (1889)、同29, 2483 (1896)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティ (J. Chem. Soc.) 1932, 1806、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.) 71, 4000 (1949)、米国特許2,585,388号、同2,541,924号、アドバンシズ・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Advanced in Heterocyclic Chemistry) 9, 163 (1968)、オーガニク・シンセシス

(Organic Synthesis) IV, 569 (1963), ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.) 45, 2390 (1923), ヘミシエ・ベリヒテ (Chemische Berichte) 9, 465 (1876), 特公昭40-28496号, 特開昭50-89034号, 米國特許3,106,467号, 同3,420,670号, 同2,271,229号, 同3,137,378号, 同3,148,066号, 同3,511,663号, 同3,060,028号, 同3,271,154号, 同3,251,691号, 同3,398,399号, 同3,148,066号, 特公昭43-4133号, 米國特許3,615,616号, 同3,420,664号, 同3,071,465号, 同2,444,605号, 同2,444,606号, 同2,444,607号, 同2,933,404号, 特開昭57-202,531号, 同57-167,023号, 同57-164,735号, 同60-80,839号, 同58-152,235号, 同

57-14,836号, 同59-162,546号, 同60-130,731号, 同60-138,548号, 同58-83,852号, 同58-159,529号, 同59-159,162号, 同60-217,358号, 同61-80,238号, 特公昭60-29,390号, 同60-29,391号, 同60-133,061号, 同61-1,431号等に記載されている方法や以下に示した代表的な合成例に準じて合成できる。

本発明において、一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)で表される化合物を写真感光材料中に含有させるとときには、ハロゲン化銀乳剤層に含有させるのが好ましいがそれ以外の非感光性の親水性コロイド層(例えば保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層など)に含有させてもよい。具体的には使用する化合物が水溶性の場合には水溶液として、また難水溶性の場合にはアルコール類、エステル類、ケトン類などの水と混和しうる有機溶媒の溶液として、あるいは、有機溶剤可溶性ポリマーとともに微細に分散して親水性コロイド溶液

に添加すればよい。ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合は化学熱成の開始から塗布前までの任意の時期に行つてよいが、化学熱成終了後から塗布前の間に添加するのが好ましい。特に塗布のために用意された塗布液中に添加するのがよい。

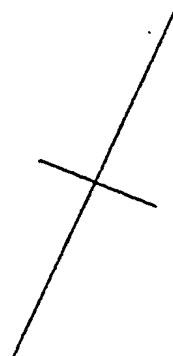
本発明の一般式(Ⅰ)で表される化合物の含有量はハロゲン化銀乳剤の粒子径、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、該化合物を含有させる層とハロゲン化銀乳剤層の関係、カブリ防止化合物の種類などに応じて最適の量を選択することが望ましく、その選択のための試験の方法は当業者のよく知るところである。通常は好ましくはハロゲン化銀/モル当り 10^{-5} モルないし 1×10^{-1} モル、特に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲、で用いるので好ましい。一般式(Ⅰ)の化合物と一般式(Ⅱ)の化合物は必ずしも同一層に添加する必要はない。

一般式(Ⅱ)で示される化合物の含有量は、ハロゲン化銀/モル当り $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0$ モル、好ましくは、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$

モルの範囲で用いるのが望ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は塩化銀、塩臭化銀、灰臭化銀、灰塩臭化銀などの組成でもかまわないが、迄し工程用感材の場合60モル以上、とくに75モル以上が塩化銀からなるハロゲン化銀が好ましい。臭化銀を0~5モル含む塩臭化銀もしくは塩灰臭化銀が好ましい。

網搬り工程用感材の場合、70モル以上、特に90モル以上が臭化銀からなるハロゲン化銀が好ましい。灰化銀の含量は10モル以下、特



に0.1〜3モル多であることが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀の平均粒子サイズは微粒子(例えば0.7 μ 以下)の方が好ましく、特に0.5 μ 以下が好ましい。粒子サイズ分布は基本的には制限はないが、単分散である方が好ましい。ここでいう単分散とは重量もしくは粒子数で少なくともその75%が平均粒子サイズの $\pm 40\%$ 以内の大きさを持つ粒子群から構成されていることをいう。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は立方体、八面体のような規則的(regular)な結晶体を有するものでもよく、また球状、板状などの変形的(irregular)な結晶を持つもの、あるいはこれらの結晶形の複合形を持つものであつてもよい。特に、立方体が好ましい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層が均一な相から成つていても、異なる相からなつていてもよい。別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して使用してもよい。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン

化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩、ロジウム塩もしくはその錯塩、イリジウム塩もしくはその錯塩などを共存させてもよい。

ロジウム塩としては、一塩化ロジウム、二塩化ロジウム、三塩化ロジウム、ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム等が挙げられるが、好ましくは水溶性の三価のロジウムのハログ/錯化合物例えばヘキサクロロロジウム(III)酸もしくはその塩(アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など)である。

これらの水溶性ロジウム塩の添加量はハロゲン化銀1モル当り 1.0×10^{-8} モル〜 1.0×10^{-3} モルの範囲で用いられる。好しくは、 1.0×10^{-7} モル〜 5.0×10^{-4} モルである。

本発明の方法で用いるハロゲン化銀乳剤は化学増感されていなくてもよいが、化学増感されていてもよい。ハロゲン化銀乳剤の化学増感の方法として、硫黄増感、還元増感及び貴金属増感法が知られており、これらのいずれをも単独で用いても、

又併用して化学増感してもよい。

貴金属増感法のうち金増感法はその代表的なもので金化合物、主として金錯塩を用いる。金以外の貴金属、たとえば白金、パラジウム、イリジウム等の錯塩を含有しても差支えない。その具体例は米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている。

硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。

還元増感剤としては第一すず塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤層には、分光増感色素を添加してもよい。分光増感色素は、有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ(Research Disclosure) 176巻/7643(1978年12月発行)第23頁Ⅳの

J項に記載されている。

写真乳剤の結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

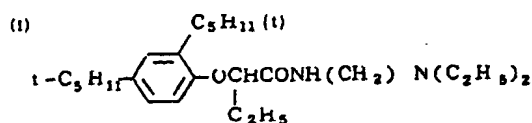
ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

本発明の感光材料には、感光材料の製造工程、

保存中あるいは写真処理中のカブリを防止しあるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ヒドロキノンおよびその誘導体；ジスルフィド類、たとえばチオクト酸；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アמיד等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。これら

60-14959、などに開示されている化合物
 の他、N又はS原子を含む各種の化合物が有効で
 ある。

次に具体例を列挙する。



のものの中で、好ましいのはベンゾトリアゾール類（例えば、3-メチルベンゾトリアゾール）及びニトロインダゾール類（例えば3-ニトロインダゾール）である。また、これらの化合物を処理液に含有させてもよい。

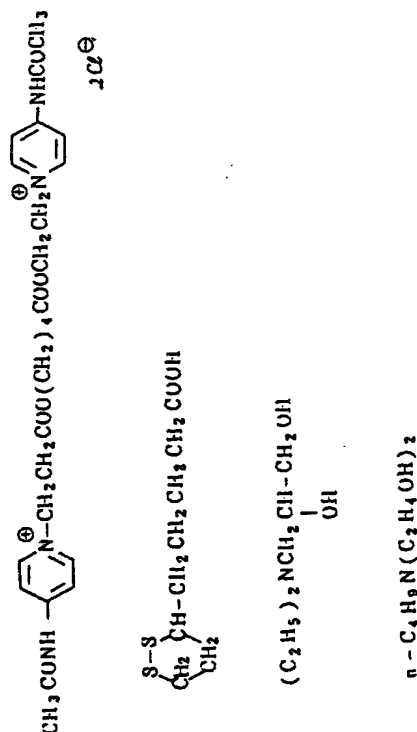
本発明の感光材料は有機感感剤を含んでもよい。

好ましい有機滅菌剤は、少くとも1つの水溶性基又はアルカリ解離性基を有するものである。

これらの好ましい有機滅菌剤は特願昭61-209169号に例示されている。有機滅菌剤を用いる場合、ハロゲン化銀乳剤層に 1.0×10^{-8} ~ 1.0×10^{-6} モル/ m^2 、好ましくは 1.0×10^{-7} ~ 1.0×10^{-5} モル/ m^2 存在せしめるのが適当である。

本発明の感光材料は、その他の現像促進剤を含んでもよい。

本発明に用いるのに適したその他の現像促進剤
あるいは造核伝染現像の促進剤としては、特開昭
53-77616、同54-37732、同53
-137、133、同60-140、340、同



これらの添加剤を複数の種類を併用してもよい。
本発明の乳剤層又は、その他の親水性コロイド層に、フィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他、種々の目的で、水溶性染料を含有してもよい。フィルター染料としては、写真感度をさらに低めるための染料、好ましくは、ハロゲン化銀の固有感度域に分光吸収極大を有する紫外線吸収剤や、明感感光材料として取り扱われる際のセーフライト光に対する安全性を高めるための、主として310nm〜600nmの領域に実質的な光吸収をもつ染料が用いられる。

これらの染料は、目的に応じて乳剤層に添加するか、あるいはハロゲン化銀乳剤層の上部、即ち、支持体に関してハロゲン化銀乳剤層より遠くの方の非感光性親水性コロイド層に染料とともに添加して固定して用いるのが好ましい。

染料のモル吸光係数により異なるが、通常 10^{-3} l/m^2 〜 10^2 l/m^2 の範囲で添加される。好ましくは 10^0 〜 500 l/m^2 である。

上記染料は適当な溶媒（例えば水、アルコール

（例えばメタノール、エタノール、プロパノールなど）、アセトン、メチルセロソルブ、など、あるいはこれらの混合溶媒）に溶解して塗布液中に添加することができる。

これらの染料は2種以上組合せて用いることもできる。

これらの染料の具体例は、特願昭61-209169号に記載されている。

その他、米国特許3,533,794号、同3,314,794号、同3,352,681号、特開昭46-2784号、米国特許3,705,805号、同3,707,375号、同4,045,229号、同3,700,455号、同3,499,762号、西独特許出願公告1,547,863号などに記載されている紫外線吸収染料も用いられる。

その他、米国特許第2,274,782号に記載のピラゾロンオキソノール染料、米国特許第2,956,879号に記載のジアリールアゾ染料、米国特許第3,423,207号、同第3,38

4,487号に記載のステリル染料やブタジエニル染料、米国特許第2,527,583号に記載のメロシアンイン染料、米国特許第3,486,897号、同第3,652,284号、同第3,718,472号に記載のメロシアンイン染料やオキソノール染料、米国特許第3,976,661号に記載のエナミノヘミオキソノール染料及び英国特許第584,609号、同第1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、米国特許第2,533,472号、同第3,148,187号、同第3,177,078号、同第3,247,127号、同第3,540,887号、同第3,575,704号、同第3,653,905号、に記載の染料も用いることができる。

本発明の感光乳剤層には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩（クロムミヨウバン、酢酸クロムなど）、アルデヒド類、（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデ

ヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-8-トリアジン、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-8-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフエノキシクロル酸など）、エポキシ化合物（テトラメタレングリコールジグリシジルエーテルなど）イソシアネート化合物（ヘキサメタレングリシイソシアネートなど）などを単独または組み合わせて用いることができる。

また、特開昭56-66841、英国特許1,322,971や米国特許3,671,256に記載の高分子硬膜剤を用いることもできる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写

真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール結合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸

エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

特に本発明において好ましく用いられる界面活性剤は特公昭58-7412号公報に記載された分子量600以上のポリアルキレンオキサイド類である。又、寸度安定性の為にポリアルキルアクリレート、の如きポリマーラテックスを含有せしめ

ることができる。

本発明のハロゲン化銀感光材料を用いて超硬調の写真特性を得るには、従来の伝染現像液や米国特許第2,419,975号に記載されたpH/3に近い高アルカリ現像液を用いる必要はなく、安定な現像液を用いることができる。

すなわち、本発明のハロゲン化銀感光材料は、保恒剤としての亜硫酸イオンを0.15モル/l以上含み、pH9.5~12.3、特にpH/0.0~12.0の現像液によつて充分に超硬調のネガ面像を得ることができる。

本発明の方法において用いる現像主薬には特別な制限はなく、例えばジヒドロキシベンゼン類(例えばハイドロキノン)、3-ピラゾリドン類(例えばノ-フェニル-3-ピラゾリドン、4,4-ジメチル-ノ-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(例えばN-メチル-p-アミノフェノール)などを単独あるいは組み合わせてもちいることができる。

本発明のハロゲン化銀感光材料は特に、主現像

主薬としてジヒドロキシベンゼン類を、補助現像主薬として3-ピラゾリドン類またはアミノフェノール類を含む現像液で処理されるのに適している。好ましくはこの現像液においてジヒドロキシベンゼン類は0.05~0.5モル/l、3-ピラゾリドン類またはアミノフェノール類は0.06モル/l以下の範囲で併用される。

また米国特許4,269,929号に記載されているように、アミン類を現像液に添加することによつて現像速度を高め、現像時間の短縮化を実現することもできる。

現像液にはその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、灰化物、及び有機カブリ防止剤(特に好ましくはニトロインダゾール類またはベンゾトリアゾール類)の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、溶解助剤、色調剤、現像促進剤、界面活性剤(とくに好ましくは前述のポリアルキレンオキサイド類)、消泡剤、硬膜剤、フィルム

の銀汚れ防止剤（例えば γ -メルカプトベンズイミダゾールスルホン酸類など）を含んでもよい。

定着液としては一般に用いられる組成のものを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化合物を用いることができる。定着剤には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩などを含んでもよい。

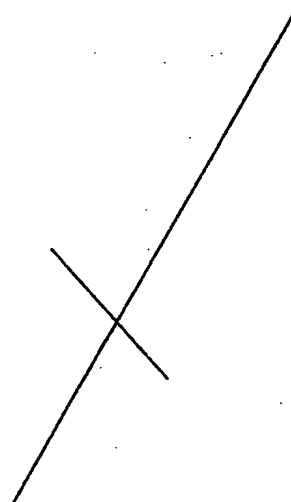
本発明の方法における処理温度は普通 15°C から 30°C の間に選ばれる。

写真処理には自動現像機を用いるのが好ましいが、本発明の方法により、感光材料を自動現像機に入れてから出てくるまでのトータルの処理時間を90秒～120秒に設定しても、充分に超硬調のネガ階調の写真特性が得られる。

本発明の現像液には銀汚れ防止剤として特開昭56-24,347号に記載の化合物を用いることができる。現像液中に添加する溶解助剤として特開昭60-109,743号に記載の化合物を用いることができる。さらに現像液に用いるpH

緩衝剤として特開昭60-93,433号に記載の化合物あるいは特開昭61-28,708号に記載の化合物を用いることができる。

以下実施例により、本発明を詳しく説明する。なお実施例に於ては下記処方方の現像液を用いた。



現像液処方

	現像液-A	現像液-B
ハイドロキノン	45.0g	■
N・メチルP・アミノフェ ノール/2硫酸塩	0.8g	■
水酸化ナトリウム	18.0g	■
水酸化カリウム	55.0g	25.0g
S・スルホサリチル酸	45.0g	■
ホウ酸	25.0g	■
亜硫酸カリウム	110.0g	■
エチレンジアミン四酢酸		
二ナトリウム塩	1.0g	■
臭化カリウム	6.0g	■
5メチルベンゾトリアゾール	0.6g	■
γ -メルカプトベンズイミ ダゾールスルホン酸	0.3g	■
n・ブチルジエタノールアミン	15.0g	■
水を加えて	1 L	■
pH（水酸化カリウムを加 えて合わせる）	11.6	10.8

実施例1

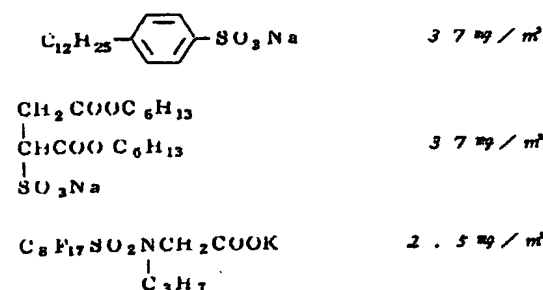
50°C に保つたゼラチン水溶液に銀1モル当り 4×10^{-3} モルの6塩化イリジウム(Ⅲ)カリおよびアンモニアの存在下で、硝酸銀水溶液と灰化カリウム臭化カリウムの水溶液を同時に60分間で加えその間のpHを7.8に保つことにより、平均粒子サイズ 0.28μ で、平均ヨウ化銀含有量0.3モル%の立方体単分散乳剤を調製した。この乳剤をフロキュレーション法により、脱塩を行いその後、銀1モル当り40gの不活性ゼラチンを加えた後 50°C に保ち増感色素として5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ビス-(3-スルホプロピル)オキサカルボニルニンと、銀1モル当り 10^{-3} モルのKI溶液を加え、15分間経時させた後降温した。

この乳剤を再溶解し、 40°C にて、本発明の一般式(Ⅰ)の化合物と一般式(Ⅱ)の化合物を、それぞれ銀-1に示したように添加した。さらに、ハイドロキノンを0.5モル/銀モル添加し、5-メチルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシ-

1, 3, 3a, フーテトラザインデンおよびポリエチルアクリレートラテックスとセラチン硬化剤として1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノールを加え、塩化ビニリデン共重合体からなる下塗層(0.5μ)を有するポリエステルフィルム(150μ)上に塗布3.4g/m²となるよう塗布した。

この上に保護層として、セラチン1.5g/m²、ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒径2.5μ)0.3g/m²、次の界面活性剤を含む層を塗布した。

界面活性剤



実施例-2

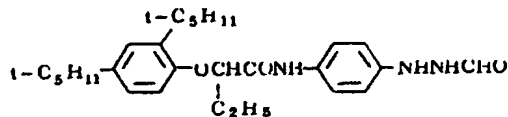
現像液として、現像液-Aと-Bの他に、さらに細かくKOHの量を変えて、pH11.6、11.4、11.2、11.0、10.8の5種類の液を準備した。これらの現像液で実施例-1のサンプル-1-1、1-10、1-12、1-17および比較サンプル-2、-4を実施例-1と同様に処理した。

得られた写真特性の階調(γ)を表-2に示した。感度は、階調と対応して変化した。

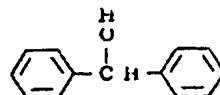
表-2の結果から、比較サンプルはいずれも、pHによつて階調が大きく変動するが、本発明のサンプルが著しく変動が小さいことがわかる。このようにpH依存性が小さくなることは、全く予期できない効果であつた。

比較サンプルとして、本発明の一般式(1)、(II)の化合物の代りに、それぞれ、次に示す比較化合物-A、-Bを用いた比較サンプル-1~4を作成した。

比較化合物-A



比較化合物-B



これらの試料を、3200°Kのタングステン光で光学Wedgeを通して露光後、前記現像液で34℃30秒間現像し、通常の定着、水洗、乾燥した。得られた写真特性を図-1に示した。

表-1より、本発明のサンプルはいずれも高感度と高い感調性を示し、特にpHの低い現像液-Bでも1.0以上の階調を発揮した。

表 - 1

		ヒドラジン化合物		現 促 進 剤		現像液-A (pH/1.6)		現像液-B (pH/0.8)	
		化 合 物	添 加 量 (mg/AgNO_3)	化 合 物	添 加 量 (mg/AgNO_3)	感度 (s)*	階調 (r)**	感度 (s)*	階調 (r)**
1	比較サンプル-1	比較化合物-A	4.4×10^{-3}	—	—	(基 準)	13.1	(基 準)	3.7
2	" - 2	"	"	II - 5	5.0×10^{-5}	+ 0.09	19.2	+ 0.02	4.2
3	" - 3	I - 1	"	—	—	± 0.0	12.2	+ 0.03	5.4
4	" - 4	"	"	比較化合物-B	5.0×10^{-5}	+ 0.02	17.4	+ 0.06	6.5
5	本発明サンプル-1	"	"	II - 5	5.0×10^{-5}	+ 0.11	23.5	+ 0.16	14.6
6	I - 2	I - 4	"	II - 5	"	+ 0.08	20.4	+ 0.15	13.1
7	I - 3	I - 10	"	"	"	+ 0.13	25.1	+ 0.16	14.5
8	I - 4	I - 12	"	"	"	+ 0.15	27.3	+ 0.20	16.8
9	I - 5	I - 14	3.5×10^{-4}	"	"	+ 0.10	20.1	+ 0.15	13.5
10	I - 6	I - 17	"	"	"	+ 0.13	24.5	+ 0.23	17.9
11	I - 7	I - 28	"	"	"	+ 0.11	22.7	+ 0.15	13.8
12	I - 8	I - 29	"	"	"	+ 0.11	23.2	+ 0.17	14.2
13	I - 9	I - 17	"	II - 16	"	+ 0.16	29.0	+ 0.25	18.5
14	I - 10	"	"	II - 14	"	+ 0.04	19.6	+ 0.13	12.3
15	I - 11	I - 29	"	II - 18	"	+ 0.07	20.8	+ 0.14	13.6
16	I - 12	"	"	II - 13	"	+ 0.10	22.7	+ 0.15	14.3
17	I - 13	I - 4	4.4×10^{-3}	II - 62	4.0×10^{-4}	+ 0.04	20.4	+ 0.07	12.0
18	I - 14	"	"	II - 87	"	+ 0.07	27.1	+ 0.08	12.3

*感 度：比較サンプル-1の感度 (log s) を基準として、それとの差で示す。

感度は感度/ .5を与える露光量の対数値 (log E) で表わす。

**階調(r)：特性曲線で感度0.3の点と3.0の点を結ぶ直線の傾きである。直が大きいほど硬調であることを表わす。

		階 調 (r)				
		11.0	11.2	11.4	11.6	11.8
1	比較サンプル-2	4.2	6.7	12.4	19.2	24.5
2	" - 4	4.4	9.8	16.5	17.4	24.5
3	本発明サンプル-1	7.6	21.9	23.0	23.5	27.3
4	I - 10	17.4	23.7	25.1	25.1	27.3
5	I - 12	20.0	22.8	25.6	27.3	27.3
6	I - 17	21.4	22.7	24.3	24.5	27.3

〔実施例-3〕

30℃に保つたゼラチン水溶液に銀/モル当り 5.0×10^{-5} モル $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ の存在下で硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液を同時に混合したのち、当業界でよく知られた方法にて、可溶性塩を除去したのちにゼラチンを加え、化学熱成せずに安定化剤として2-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラアザインデンを添加した。この乳剤は平均粒子サイズが0.08 μ の立万晶形をした単分散乳剤であつた。

この乳剤に表-3に示した一般式(I)と(II)より選ばれた化合物を表-3に示した量で添加したのち、ポリエチルアクリレートラテックスを固形分対ゼラチン30wt%添加し、硬膜剤として、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノールを加え、ポリエステル支持体上に3.8g/m²のA量になる様に塗布した。ゼラチンは1.8g/m²であつた。この上に保護層としてゼラチン1.5g/m²、粒径2.5 μ のポリメチルメタクリレート0.3g/m²の層を塗布した。

また、実施例-1と同様に、比較サンプル-5
~8を作成した。

このサンプルに大日本スクリーン製造明室ブリ
ンターp-607で、光学ウェッジを通して露光
し、現像液-Aと-Bを用いて、38℃20秒現
像処理し、定着、水洗、乾燥した。

得られた写真性の結果を表-3に示した。

比較例サンプルに対して、本発明のサンプルは
高い感調(γ)さが得られることがわかる。

特にpH/0.8では、比較サンプルでは、ほ
とんど感調化しないのに対して、本発明のサンプ
ルは、いずれも1.0以上の高い感調性を示した。

また実施例-2と同様に、現像pH依存性を調
べたところ、本発明のサンプルは比較例サンプ
ルに比べて、著るしく小さなpH依存性を示し、好
ましいことがわかった。

表 - 3

No		ヒドラジン化合物		現像促進剤		現像液-A (pH/1.6)		現像液-B (pH/0.8)	
		化合物	添加量 (mol/Agmo)	化合物	添加量 (mol/Agmo)	感度(s) [*]	感調(γ) ^{**}	感度(s) [*]	感調(γ) ^{**}
1	比較サンプル-5	比較化合物-A	7.0×10^{-3}	—	—	(基準)	11.3	(基準)	5.9
2	" - 6	"	"	II - 5	1.4×10^{-2}	+ 0.09	16.8	+ 0.03	8.7
3	" - 7	I - 1	"	—	—	± 0.0	9.5	+ 0.03	6.0
4	" - 8	"	"	比較化合物-B	1.4×10^{-2}	+ 0.02	15.2	+ 0.05	7.2
5	本発明サンプル 1-1	I - 34	"	II - 5	1.4×10^{-2}	+ 0.08	18.3	+ 0.09	10.6
6	1-2	I - 17	5.6×10^{-4}	"	"	+ 0.12	21.2	+ 0.14	12.3
7	1-3	I - 26	"	"	"	+ 0.13	23.3	+ 0.17	14.1
8	1-4	I - 29	"	"	"	+ 0.10	18.5	+ 0.10	10.9
9	1-5	I - 30	"	"	"	+ 0.12	22.6	+ 0.15	13.7
10	1-6	I - 36	"	"	"	+ 0.14	25.1	+ 0.16	14.3